

IAP12 Rec'd PCT/PTO 05 DEC 2005

VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER
SCHNEIDHÄRTE EINES FORMKÖRPERS

Beschreibung

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat und chemische Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, hierunter insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

15 Chemische und physikalische Eigenschaften von kristallinen Alumosilikaten (Zeolithen) sind z.B. allgemein beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed., 2000 Electronic Release, Kap. 3.2 (dort auch Verweis auf Ref. [46]). In Kap. 8.3.2. wird die Möglichkeit erwähnt, in Alumosilikaten durch 'Steaming' bei ca. 600°C das Aluminium abzureichern. Vgl. auch Kap. 7.6.

20 Die Dealuminierung von Alumosilikaten durch 'Steaming' ist auch aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed., 2000 Electronic Release, Kap. 6.3.2, und J. Weitkamp et al. (Eds.), Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Kap. 3.3.3.3 (S. 142-144), Springer Verlag, und Studies in Surface Science and Catalysis, 25 Vol. 51, „New solid acids and bases“, Seite 152, Elsevier 1989, bekannt.

Aus G.W. Huber et al., Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 139 (2001), Seiten 423-430, (table 4, Seite 427), ist bekannt, dass die BET-Oberfläche von mikroporösem Silica (SiO₂) nach Behandlung mit Wasserdampf deutlich abnimmt und 30 der durchschnittliche Porendurchmesser größer wird.

EP-A1-130 407 (Nitto) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylamin (DMA) aus Ammoniak und Methanol unter Verwendung von bestimmten Zeolith-Katalysatoren, ausgewählt aus Mordenit, Clinoptilolit und Erionit, die zuvor bei 250 bis 35 700°C mit Wasserdampf, bevorzugt für eine Dauer von 10 bis 30 Stunden, kontaktiert wurden. Verfahrensgemäß wird die Katalysatoraktivität und Selektivität der Reaktion zugunsten von DMA und zuungunsten von Mono- und Trimethylamin erhöht.

EP-A1-1 192 993 (Tosoh Corp.) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysator- 40 Formkörpern durch Mischen von bestimmten Mengen an amorphem Silica mit einer mittleren Partikelgröße von 6 bis 60 nm mit einem kristallinen Alumosilikat, das ein

BEST AVAILABLE COPY

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ - Molverhältnis von mindestens 12 aufweist, und anschließender Formgebung in einer 'molding machine'. Die so hergestellten Formkörper sollen sich durch eine Härte von mindestens 1 kg ausweisen.

- 5 JP-B-313 20 61 (Tosoh Corp.) beschreibt das Sintern von Alumosilikat-Katalysatorformkörpern bei 500 bis 950°C und mindestens einer Stunde, z.B. 4 Stunden gemäß Katalysatorbeispiel 1, in einer Wasserdampf-Atmosphäre zur Erhöhung der Selektivität bei der Herstellung von Triethylendiaminen und Piperazinen.
- 10 Triethylendiamin (TEDA = DABCO® = 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan) ist ein wichtiges Zwischen- und Endprodukt und findet unter anderem Verwendung bei der Herstellung von Pharmazeutika und Kunststoffen, insbesondere als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethanen.
- 15 Zur Herstellung von TEDA existiert eine große Zahl verschiedener Syntheseverfahren, die sich hauptsächlich in der Wahl der Edukte und der eingesetzten Katalysatoren unterscheiden: Siehe z.B. EP-A1-382 055, WO 01/02404, EP-A1-1 215 211 und WO 03/004499.
- 20 EP-A1-842 936 (Äquivalent: US-A-5,741,906) (Air Products) beschreibt die Herstellung von TEDA an ZSM-5-Zeolithen, die mit einem Chelatisierungssagens vorbehandelt wurden. Diese Vorbehandlung kann mit 'Steaming' kombiniert werden (Seite 4, 1. Zeile).
- 25 Für eine weitere Übersicht zum Stand der Technik zur TEDA-Herstellung siehe z.B. EP-A1-1 215 211 (BASF AG).

- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat
- 30 zur Verwendung als Katalysator in bekannten zeolithkatalysierten Reaktionen, insbesondere zur Verwendung als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP), aufzufinden, das einfach durchzuführen ist, und eine gegenüber dem Stand der Technik erhöhte Katalysatorstandzeit und Katalysatorstabilität bewirkt.
- 35 Gleichzeitig soll durch das Verfahren keine Desaktivierung des Katalysators eintreten und auch die Selektivität in der jeweiligen zeolithkatalysierten Reaktionen, insbesondere die Selektivität bezüglich TEDA im o.g. Verfahren zur Herstellung von TEDA, nicht beeinträchtigt werden.

3

Die Schneidhärte eines Katalysatorformkörpers ist ein Maß für dessen mechanische Stabilität. Für industrielle Anwendungen in den bekannten zeolithkatalysierten Reaktionen, darunter in dem o.g. Verfahren zur Herstellung von TEDA, ist es im allgemeinen wünschenswert, dass die Katalysatorformkörper eine Schneidhärte von
5 minimal 9,8 N (entsprechend 1,0 kg), bevorzugt > 10 N, insbesondere > 20 N, besitzen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist,
10 dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es erstmals, die mechanischen
15 Eigenschaften eines Katalysatorformkörpers, insbesondere *nach* der Kalzination, zu verbessern und die Schneidhärten um mindestens 20 %, insbesondere mindestens 50 %, zu erhöhen.

Die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers erfolgt bevorzugt über einen
20 Zeitraum von mindestens 50 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 100 Stunden.

Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,05 bis 5 g, insbesondere 0,1 bis 1 g, Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ($g_{\text{Wasserdampf}} / (g_{\text{Formkörper}} \cdot h)$).
25

Die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 200 bis 450°C, insbesondere 300 bis 400°C.

Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers bei einem
30 Absolutdruck von 0,1 bis 5 bar, insbesondere von 0,1 bis 2 bar.

Vorteilhafterweise ist der Formkörper bei der Behandlung mit Wasserdampf fest angeordnet (Festbett), z.B. in einem Rohrreaktor.

35 Bevorzugt weist das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ - Molverhältnis von größer 10 : 1, besonders bevorzugt größer 50 : 1, insbesondere größer 100 : 1, ganz besonders größer 200 : 1, ganz besonders bevorzugt größer 400 : 1, auf. Die Obergrenze des $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ - Molverhältnisses liegt jeweils im allgemeinen bei 2400 : 1, insbesondere bei 2000 : 1, ganz besonders bei 1200 : 1.
40

Die kristallinen Alumosilikate sind durch dem Fachmann bekannte Verfahren herstellbar und/oder kommerziell im Handel erhältlich.

5 Als verfestigende Formgebungsprozesse für die erfindungsgemäß einzusetzenden kristallinen Alumosilikate können im Prinzip alle Methoden zur Erlangung einer entsprechenden Formung verwendet werden. Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise
10 ein Mischungs- oder Knetprozess vorgeschaltet. In der Regel erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinierungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper
15 enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäß einzusetzende Formkörper bis zu 80 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des
20 Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 bis 35 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen, bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors und/oder Zirkoniums. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das SiO_2 auch als
25 Kieselsol oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsprozess eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonit, Kaolinit, Bentonit, Halloysit, Dickit, Nacrit und Anauxit.

Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise
30 Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrangungsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nachfolgendem Kalzinierungsschritt vollständig verbrannt.

Besonders bevorzugt wurde der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte
35 Förmkörper zuvor bei Temperaturen von 100 bis 600°C, insbesondere 200 bis 450°C, ganz besonders 300 bis 400°C, calciniert. Die Calcinierungsdauer liegt dabei im allgemeinen bei mindestens einer Stunde, bevorzugt bei 2 bis 24 Stunden, insbesondere 2 bis 10 Stunden. Die Calcinierung erfolgt in einer Gasatmosphäre, enthaltend z.B. Stickstoff-, Luft- und/oder ein Edelgas. In der Regel wird in sauer-

stoffhaltiger Atmosphäre calciniert, wobei der Sauerstoffgehalt 0,1 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 22 Vol.-%, besonders bevorzugt 10 bis 22 Vol.-%, beträgt.

5 Besonders bevorzugt liegt im erfindungsgemäßen Verfahren das kristalline Alumosilikat im Formkörper zumindest teilweise in der H^+ und/oder NH_4^+ -Form vor.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das kristalline Alumosilikat im Formkörper bevorzugt vom Pentasil-Typ, d.h. es weist eine kristalline Skelett-Struktur aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid auf.

10 Für das kristalline Alumosilikat, bevorzugt vom Pentasil-Typ, bestehen weder zusätzliche Erfordernisse bezüglich des Materials als solchem noch bezüglich des Verfahrens nach dem dieses erhältlich ist.

15 Als erfindungsgemäß einzusetzende kristalline Alumosilikate des Pentasil-Typs sind z. B. folgende Typen geeignet: ZSM-5 (wie z. B. in US-A-3,702,886 offenbart), ZSM-11 (wie z. B. in US-A-3,709,979 offenbart), ZSM-23, ZSM-53, NU-87, ZSM-35, ZSM-48 und Mischstrukturen aus mindestens zwei der oben genannten Zeolithe, insbesondere ZSM-5 und ZSM-11, sowie deren Mischstrukturen.

20 Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren der Formkörper mit einem Gas enthaltend 2 bis 98 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, Wasserdampf oder bestehend aus Wasserdampf behandelt. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Gas Wasserdampf in den o.g. Mengen und 2 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis
25 50 Gew.-%, EDA.

Weiterhin betrifft die Erfindung chemische Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit dem oben genannten
30 Verfahren die Schneidhärte erhöht wurde.

Bei den Syntheseverfahren handelt es sich besonders um Alkylierungen (z.B. von Aromaten mit Alkenen), Disproportionierungen (z.B. von Alkylbenzolen), Acylierungen, Isomerisierungen (z.B. von Alkylbenzolen; z.B. Aris-Verfahren), Oligomerisierungen, Aminierungen (wie z.B. Hydroaminierungen oder Bildung von Aminen aus Alkoholen und Ammoniak), Alkoxylierungen, Epoxidierungen von Alkenen, Zyklisierungen, Hydroxylierungen, Kondensationen, Hydratisierungen (z.B. von Alkenen) oder Dehydratisierungen.

Solche Syntheseverfahren sind dem Fachmann z.B. aus G. Perot et al., J. Molecular Catalysis, 61 (1990), Seiten 173-196, K. Weissmerel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, Wiley Verlag, 5. Aufl. 1998, (z.B. Seiten 365-373),

- 5 J. Weitkamp, L. Puppe, Catalysis and Zeolites, Springer Verlag, Berlin, 1999, Seiten 438-538, und R. Eckehart, P. Kleinschmit, Zeolites – Applications of Synthetic Zeolites, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage (elektronisch), 2000, Kapitel 7.3, bekannt.

10

Insbesondere wurde ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP) in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit dem oben

15

genannten Verfahren die Schneidhärte erhöht wurde.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur TEDA-Herstellung unter Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators mit erhöhter Schneidhärte wird hiermit ausdrücklich verwiesen auf die Lehren der WO 01/02404,

20

EP-A1-1 215 211 und WO 03/004499.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur TEDA-Herstellung kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

- 25 Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in der Flüssigphase oder bevorzugt in der Gasphase durchgeführt werden.

Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt.

30

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z. B. acyclische oder cyclische Ether mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-Propylether oder dessen Isomere, MTBE, THF, Pyran, oder Lactone, wie gamma-Butyrolacton, Polyether, wie Monoglyme, Diglyme etc., aromatische oder aliphatische

35

Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Cyclopentan, Hexan und Petrolether, oder deren Gemische und besonders auch N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Wasser oder wässrige organische Lösungs- oder Verdünnungsmittel der oben genannten Art. Weiterhin ist Ammoniak als Lösungs- oder Verdünnungsmittel geeignet.

Besonders bevorzugtes Lösungs- oder Verdünnungsmittel, insbesondere Lösungsmittel, ist Wasser.

5 Als Verdünnungsmittel bei Durchführung der Umsetzung in der Gasphase sind auch Inertgase wie Stickstoff (z. B. über die Sättigung des Reaktorzulaufs hinaus) oder Argon geeignet. Bevorzugt wird die Umsetzung in der Gasphase in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt.

10 Beispielsweise wird die Umsetzung in Gegenwart von 2 bis 1200 Gew.-%, besonders 12 bis 1200 Gew.-%, insbesondere 14 bis 300 Gew.-%, ganz besonders 23 bis 300 Gew.-%, Lösungs- oder Verdünnungsmittel, bezogen auf eingesetztes EDA, durchgeführt.

15 Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) 5 bis 80 Gew.-%, besonders 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, EDA und 2 bis 60 Gew.-%, besonders 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, des oder der Lösungs- und Verdünnungsmittel.

20 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden EDA und eine oder mehrere Amin-Verbindungen, die jeweils eine 2-Aminoethyl-Gruppe, $\text{—HN—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, aufweisen, umgesetzt.

25 Solche Amin-Verbindungen sind vorzugsweise Ethanolamine (wie z. B.: Monoethanolamin (MEOA), Diethanolamin (DEOA), Triethanolamin (TEOA)), Piperazin (PIP), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tri(2-aminoethyl)amin, Morpholin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA) und Piperazin-Derivate, wie z. B. N-(2-Hydroxyethyl)piperazin (HEP), N-(2-Aminoethyl)piperazin (AEPIP), N,N'-Bis(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)piperazin und N-(2-Aminoethyl)-N'-(2-Hydroxyethyl)piperazin.
30 PIP ist besonders bevorzugt.

35 Der Gehalt dieser Amin-Verbindungen im Reaktorzulauf beträgt in dieser besonderen Ausführungsform (in Summe) im allgemeinen 1 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 250 Gew.-%, insbesondere 7 bis 250 Gew.-%, jeweils bezogen auf eingesetztes EDA.

Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) (in Summe) 0,5 bis

50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, dieser Amin-Verbindungen.

- Da in dieser besonderen Ausführungsform im Falle von eingesetztem MEOA im
- 5 Ausgangsgemisch oder im Reaktorzulauf es zur Bildung von aus dem Reaktorausstrag (= Produktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) schwer abtrennbaren Nebenprodukten führen kann, beträgt im Fall dieser Amin-Verbindung der Gehalt im Ausgangsgemisch oder Reaktorzulauf bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes EDA.
- 10 Nach der Umsetzung werden die entstandenen Produkte durch übliche Verfahren, z. B. durch Destillation und/oder Rektifikation, aus dem Reaktionsaustrag isoliert; nicht umgesetzte Ausgangsstoffe können in die Umsetzung zurückgeführt werden.

- So kann im Reaktionsaustrag des erfindungsgemäßen Verfahrens anfallendes PIP aus
- 15 diesem, z. B. destillativ, abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

- Ein Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, dass man bei der Aufarbeitung des Reaktionsaustrags erhaltene Zwischenfraktionen, die sowohl TEDA als auch Piperazin enthalten, und Fraktionen, die z. B. N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin (HEP), N-(2-
- 20 Aminoethyl)-piperazin (AEPIP), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tri(2-aminoethyl)amin und/oder N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA) enthalten, erneut in die Umsetzung zurückführen kann.

- Weiterhin können Zwangsabfälle anderer Aminverbindungen aus anderen
- 25 Aminecyclisierungs- / Kondensationsreaktionen der erfindungsgemäßen Umsetzung zugeführt werden, ohne dass sich die Ausbeuten an TEDA wesentlich verschlechtern.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren so zu führen, dass man, insbesondere bei kontinuierlicher Durchführung (stationärer
- 30 Zustand), EDA und 14 bis 300 Gew.-% Wasser und 7 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,

- vorzugsweise EDA und 23 bis 300 Gew.-% Wasser und 8 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,
- 35

- besonders bevorzugt EDA und 33 bis 250 Gew.-% Wasser und 17 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,

- ganz besonders bevorzugt EDA und 110 bis 185 Gew.-% Wasser und 25 bis
- 40 100 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,

umsetzt.

5 In dieser Ausführungsform kann der Anteil des PIPs oder des EDAs auch in einem Ausmaß von 0,01 bis 20 Gew.-%, beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, zugunsten des Einen und zu Lasten des Anderen erniedrigt oder erhöht werden.

10 Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf in dieser besonders bevorzugten Ausführungsform 10 bis 60 Gew.-% Wasser, 20 bis 70 Gew.-% EDA und 5 bis 50 Gew.-% PIP,

vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% Wasser, 20 bis 65 Gew.-% EDA und 5 bis 50 Gew.-% PIP,

15 besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% Wasser, 20 bis 60 Gew.-% EDA und 10 bis 50 Gew.-% PIP,

ganz besonders bevorzugt 45 bis 55 Gew.-% Wasser, 30 bis 40 Gew.-% EDA und 10 bis 30 Gew.-% PIP,

20 wobei der Anteil des PIPs oder des EDAs auch in einem Ausmaß wie oben beschrieben zugunsten des Einen und zu Lasten des Anderen erniedrigt oder erhöht werden kann.

25 In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält der Reaktorzulauf neben EDA, PIP und Wasser in den oben angeführten Mengenverhältnissen oder Mengen bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, weiterer Komponenten.

30 In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform kann man bei den oben angeführten Mengenverhältnissen oder Mengen der Einsatzstoffe die Reaktion, insbesondere bei kontinuierlicher Fahrweise (im stationären Zustand), so führen, dass sich EDA fast vollständig (d.h. Umsatz größer 95 %, insbesondere größer 97 %) zu TEDA und PIP mit einer Selektivität größer 90 %, insbesondere größer 95 %, umsetzt.

35 Das Verfahren wird vorzugsweise durch Einstellung eines entsprechenden EDA / PIP Verhältnisses im Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) in den o.g. Bereichen so durchgeführt, dass der Verbrauch an PIP durch Abtrennung von PIP aus dem Reaktionsaustrag und Rückführung in den Reaktorzulauf in der Gesamtbilanz gegen Null geht (z. B. 0 bis 30 kg, insbesondere 0 bis 15 kg, ganz besonders 0 bis

40

10

10 kg, pro 100 kg TEDA im Reaktionsaustrag), insbesondere Null ist, und gleichzeitig das eingesetzte EDA vollständig ($> 95\%$, insbesondere $> 97\%$, ganz besonders $> 99\%$) umgesetzt wird. D.h. im Ergebnis während der kontinuierlichen Fahrweise im wesentlichen kein zusätzliches PIP dem Verfahren zugeführt wird.

5

Da bei einer solchen Reaktionsführung die Menge an ausgetragenen EDA gegen Null geht, ist die Auftrennung des Reaktorausstrages, z. B. durch Destillation und/oder Rektifikation, nach dieser Verfahrensvariante besonders einfach.

- 10 Die Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt bevorzugt 270 bis 400°C, besonders bevorzugt 310 bis 390°C, insbesondere 310 bis 350°C.

Die Eduktkomponenten oder der Reaktorzulauf werden vorteilhafterweise vortemperiert.

15

Für die Durchführung des Verfahrens haben sich weiterhin folgende Reaktionsbedingungen als günstig erwiesen:

- 20 - eine WHSV (weight hourly space velocity) bezogen auf in die Umsetzung eingesetzte Amine von 0,05 bis 6 h⁻¹, vorzugsweise von 0,1 bis 1 h⁻¹, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1 h⁻¹, und
- ein Druck (absolut) von 0,01 bis 40 bar, besonders 0,1 bis 10 bar, vorzugsweise von 0,8 bis 2 bar.

25

Als Reaktoren, in denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, eignen sich Rührbehälter, insbesondere Rohrreaktoren und Rohrbündelreaktoren. Der Zeolith-Katalysator ist im Reaktor bevorzugt als Festbett angeordnet.

- 30 Die Umsetzung in der Flüssigphase kann z. B. in der Suspensions-, Riesel- oder Sumpffahrweise erfolgen.

Die bevorzugte Umsetzung in der Gasphase kann in einem Katalysator-Wirbelbett oder bevorzugt –Festbett erfolgen.

35

Im Folgenden Absatz wird zusätzlich beispielhaft geschildert, wie das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann:

- 40 Der Reaktorzulauf (Zusammensetzung: wie oben beschrieben) wird in einem Verdampfer, der gegebenenfalls Bestandteil des eigentlichen Reaktors sein kann, bei

einer Temperatur von 250 - 500°C in die Gasphase überführt und auf den Katalysator geleitet. Der am Reaktorausgang gasförmig anfallende Reaktionsaustrag wird durch im Kreislauf gepumpten verflüssigten Reaktionsaustrag bei Temperaturen von 20 - 100°C, bevorzugt bei 80°C gequenchet. Dieser verflüssigte Reaktionsaustrag wird wie folgt

5 aufgearbeitet: In einer ersten Destillationsstufe werden Leichtsieder wie Acetaldehyd, Ethylamin, Ammoniak und Wasser sowie heterocyclische Verbindungen, die als Nebenkomponenten in der Synthese gebildet werden, abgetrennt. In einer zweiten Destillationsstufe wird der Reaktionsaustrag von Piperazin befreit, welches erneut dem Reaktorzulauf zugeführt wird. Der Strom des abgetrennten Piperazins kann dabei bis

10 zu 20 Gew-% TEDA enthalten. (Alternativ ist auch die gleichzeitige Abtrennung von Wasser und Piperazin möglich, die gemeinsam in den Reaktorzulauf zurückgeführt werden können). In einer dritten Destillationsstufe wird das Wertprodukt TEDA destillativ aus dem Reaktionsaustrag gewonnen und bei Bedarf, z. B. in einer nachfolgenden Kristallisationsstufe (z. B. wie weiter unten beschrieben), weiter

15 aufgearbeitet.

Beispiele

Die Schneidhärten wurden gemessen an einem Apparat der Firma Zwick (Typ: BZ2.5/TS1S; Vorkraft: 0,5 N, Vorkraft Geschwindigkeit: 10 mm/Min.;

20 Prüfgeschwindigkeit: 1,6 mm/Min.) und sind die Mittelwerte von jeweils 10 gemessenen Katalysatorsträngen.

Die Schneidhärte wurde im Detail wie folgt bestimmt:

25 Extrudate wurden durch eine Schneide von 0,3 mm Stärke mit zunehmender Kraft belastet, bis das Extrudat durchtrennt war. Die dazu benötigte Kraft ist die Schneidehärte in N (Newton). Die Bestimmung erfolgte auf einem Prüfgerät der Firma Zwick, Ulm, mit feststehendem Drehteller und frei beweglichem, vertikalem Stempel mit

30 eingebauter Schneide von 0,3 mm Stärke. Der bewegliche Stempel mit der Schneide war mit einer Kraftmessdose zur Kraftaufnahme verbunden und bewegte sich während der Messung gegen den feststehenden Drehteller, auf der das zu messende Extrudat lag. Das Prüfgerät wurde durch einen Computer gesteuert, der die Meßergebnisse registrierte und auswertete. Aus einer gut durchmischten Katalysatorprobe wurden 10

35 gerade, möglichst rissefreie Extrudate mit einer mittleren Länge von 2 bis 3 mal dem Durchmesser entnommen, deren Schneidhärten ermittelt und anschließend gemittelt.

In den folgenden Ergebnistabellen ist die weight hourly space velocity (WHSV) angegeben in g EDA+PIP (= g_{org}) pro g Katalysator und pro Stunde.

Das EDA/PIP/H₂O – Verhältnis bezieht sich auf das Gewicht (Gew.-%)

Das Modul ist das molare SiO₂ / Al₂O₃ – Verhältnis.

- 5 U = Umsatz in Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge des in der Tabelle genannten Stoffs (EDA bzw. PIP); S = Selektivität der Reaktion für das angegebene Produkt bezogen auf umgesetzte –CH₂–CH₂– Einheiten stammend aus EDA und PIP.

- 10 Die folgende Tabelle 1 zeigt Ergebnisse aus Versuchen zur Umsetzung von gasförmigen Ethylendiamin/Piperazin/Wasser-Gemischen zu Triethylendiamin (TEDA). Man erkennt, dass die ‚Ausbau-Katalysatoren‘ A und B eine im Vergleich zum eingebauten Katalysator deutliche erhöhte Schneidhärte aufweisen. Durch die Erhöhung der Schneidhärte wird im Rahmen der Messgenauigkeit (+/- 1 %) keinerlei Desaktivierung bei einer gleichen Selektivität bezüglich TEDA beobachtet.

15

Tabelle 1

Kat. ^[a]	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte ^[d] [N]	U(EDA) [%]	S(TEDA) [%]
A	1,9 ^[b]	0	12	95	94
		410	27	94	93
B	2,1 ^[c]	0	11	95	88
		500	38	95	87

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

- 20 [b] 20 Gew.-% SiO₂ als Bindemittel;

[c] 26 Gew.-% SiO₂ als Bindemittel;

[d] Schneidhärte.

Testbedingungen: WHSV = 0,50 g_{org}/(g_{Kat}h); T = 350°C; EDA/PIP/H₂O = 25/25/50.

25

- Die folgende Tabelle 2 zeigt Versuchsergebnisse bezüglich der mechanischen Eigenschaften des Katalysators C (H-ZSM-5, Modul 1000, 20 Gew.-% SiO₂ als Bindemittel, verstrangt) nach einer Behandlung mit Wasserdampf bei 350°C [WHSV = 0,3 g_{Wasserdampf}/(g_{Kat}h)]. Es ergibt sich eine deutliche Zunahme der Schneidhärte der Katalysatorformkörper von 16 auf 26 N nach 259 Stunden (h). Nach 452 h erreicht man eine Schneidhärte von 28 N. Der Performance dieses Katalysators bei der TEDA-Synthese [U(EDA), U(PIP) und S(TEDA)] bleibt im Vergleich zu den Ausgangswerten im Rahmen der Messgenauigkeit (+/- 1 %) unverändert.
- 30

Tabelle 2

Kat. ^[a]	Strang Ø [mm]	Binder ^[b] [Gew.-%]	Zeit [h]	Härte ^[c] [N]	U(EDA) [%]	S(TEDA) [%]
C	1,9	20	0	16	95	92
			259	26	-	-
			452	28	95	91

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

5 [b] SiO₂;

[c] Schneidhärte;

Testbedingungen: WHSV = 0,50 g_{org}/(g_{Kat}h); T = 350°C; EDA/PIP/H₂O = 25/25/50.

- 10 Die folgende Tabelle 3 zeigt Versuchsergebnisse für die Wasserdampfbehandlung [T = 350°C, WHSV = 0,3 g_{Wasserdampf}/g_{Kat}h] von Katalysatorsträngen auf Basis von ZrO₂ als Bindermaterial (Kat. D). Wie ersichtlich, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter den beschriebenen Bedingungen im Falle von ZrO₂ als Bindermaterial (= Bindemittel) eine Zunahme der Schneidhärte von 2,6 N auf 3,6 N erreicht werden kann.

15

Tabelle 3

Kat. ^[a]	Binder ^[b]	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte ^[c] [N]	Zunahme [%]
D	ZrO ₂	1,9	0	2,6	-
			72	3,0	15
			262	3,6	38

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

[b] 20 Gew.-% Bindemittel;

20 [c] Schneidhärte.

- Die Versuchsergebnisse der folgenden Tabelle 4 zeigen, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Erhöhung der Schneidhärte nicht beschränkt ist auf die Verwendung von H-ZSM-5 als Aktivkomponente eines Katalysatorformkörpers.
- 25 Z.B. auch ein Katalysator bestehend aus 80 Gew.-% H-Mordenit [Si/Al-Verhältnis = 7,8] und 20 Gew.-% SiO₂ (Kat. E) zeigt eine signifikante Zunahme der Schneidhärte nach hier 50 h unter den Behandlungsbedingungen [T = 350°C und einem WHSV = 0,3 g_{Wasserdampf}/g_{Kat}h].

Tabelle 4

Kat. ^[a]	Binder ^[b]	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte ^[c] [N]	Zunahme [%]
E	SiO ₂	1,7	0	6,3	-
			50	9,1	44
			100	12,4	97

[a] H-Mordenit, Modul 7,8;

5 [b] jeweils 20 Gew.-% Bindemittel;

[c] Schneidhärte

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper über einen Zeitraum von mindestens 50 Stunden behandelt wird.
3. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,05 bis 5 g Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ($g_{\text{Wasserdampf}} / (g_{\text{Formkörper}} \cdot h)$) behandelt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,1 bis 1 g Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ($g_{\text{Wasserdampf}} / (g_{\text{Formkörper}} \cdot h)$) behandelt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper bei einer Temperatur von 200 bis 450°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 2 bar behandelt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper bei der Behandlung mit Wasserdampf fest angeordnet ist (Festbett).
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ - Molverhältnis von größer 10 : 1 aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ - Molverhältnis von größer 50 : 1 aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Bindemittel, ausgewählt aus Oxid des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums, Berylliums und/oder Tonen, enthält.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper vor der Behandlung mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei Temperaturen von 100 bis 600°C calciniert wurde.
- 5 11. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper zumindest teilweise in der H⁺ und/oder NH₄⁺-Form vorliegt.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper vom Pentasil-Typ ist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend 2 bis 98 Gew.-% Wasserdampf oder bestehend aus Wasserdampf behandelt wird.
- 15 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf und 2 bis 80 Gew.-% Ethylendiamin (EDA) behandelt wird.
- 20 15. Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP) in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung kontinuierlich und in der Gasphase durchführt.
- 30 17. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA und eine oder mehrere Amin-Verbindung/en aus der Gruppe Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, PIP, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tri(2-aminoethyl)amin, Morpholin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)piperazin, N-(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)piperazin und N-(2-Aminoethyl)-N'-(2-Hydroxyethyl)piperazin um-
- 35 setzt.

18. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA und 7 bis 250 Gew.-% Piperazin (PIP), bezogen auf EDA, umsetzt.
- 5 19. Verfahren nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA, 8 bis 250 Gew.-% PIP und 23 bis 300 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf EDA, umsetzt.
- 10 20. Verfahren nach einem der fünf vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur für die Umsetzung zu TEDA 310 bis 390°C beträgt.
- 15 21. Verfahren nach einem der sechs vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Absolutdruck bei der Umsetzung zu TEDA 0,1 bis 10 bar beträgt.
- 20 22. Verwendung eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde, als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).
- 25 23. Chemisches Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde.
- 30 24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei es sich bei der Synthese um eine Alkylierung, Disproportionierung, Acylierung, Isomerisierung, Oligomerisierung, Aminierung, Alkoxylierung, Epoxidierung, Zyklisierung, Hydroxylierung, Kondensation, Hydratisierung oder Dehydratisierung handelt.
- 35 25. Verwendung eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde, als Katalysator in einem durch kristalline Alumosilikate katalysierten chemischen Syntheseverfahren.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006035

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J29/06 C07D487/08 B01J29/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 192 993 A (TOSOH CORP) 3. April 2002 (2002-04-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-25
X	EP 0 130 407 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 9. Januar 1985 (1985-01-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4,5; Beispiel 1; Tabelle 3	1-3,6,7, 9-11, 23-25
A	EP 1 215 211 A (BASF AG) 19. Juni 2002 (2002-06-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-25
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Veefkind, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006035

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J29/06 C07D487/08 B01J29/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 192 993 A (TOSOH CORP) 3. April 2002 (2002-04-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-25
X	EP 0 130 407 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 9. Januar 1985 (1985-01-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4,5; Beispiel 1; Tabelle 3	1-3,6,7, 9-11, 23-25
A	EP 1 215 211 A (BASF AG) 19. Juni 2002 (2002-06-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-25
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Veefkind, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006035

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 842 936 A (AIR PROD & CHEM) 20. Mai 1998 (1998-05-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-25
X	WO 91/04943 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 18. April 1991 (1991-04-18) Ansprüche 1,5	1,23-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006035

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 842 936 A (AIR PROD & CHEM) 20. Mai 1998 (1998-05-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-25
X	WO 91/04943 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 18. April 1991 (1991-04-18) Ansprüche 1,5	1,23-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006035

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1192993	A	03-04-2002	JP 2002102714 A	09-04-2002
			EP 1192993 A1	03-04-2002
			US 2002072467 A1	13-06-2002
EP 0130407	A	09-01-1985	JP 1576312 C	24-08-1990
			JP 2002876 B	19-01-1990
			JP 59227841 A	21-12-1984
			BR 8402769 A	14-05-1985
			DE 3460476 D1	18-09-1986
			EP 0130407 A1	09-01-1985
			KR 9102943 B1	11-05-1991
			SU 1416054 A3	07-08-1988
			US 4582936 A	15-04-1986
EP 1215211	A	19-06-2002	DE 10061863 A1	13-06-2002
			CN 1362411 A	07-08-2002
			EP 1215211 A1	19-06-2002
			EP 1338598 A1	27-08-2003
			EP 1359151 A1	05-11-2003
			JP 2002284784 A	03-10-2002
			US 2003139598 A1	24-07-2003
			US 2002107394 A1	08-08-2002
EP 0842936	A	20-05-1998	US 5741906 A	21-04-1998
			BR 9705451 A	11-04-2000
			CN 1182744 A ,B	27-05-1998
			DE 69705805 D1	30-08-2001
			DE 69705805 T2	06-12-2001
			EP 0842936 A1	20-05-1998
			JP 3182383 B2	03-07-2001
			JP 10182562 A	07-07-1998
WO 9104943	A	18-04-1991	CA 2066659 A1	30-03-1991
			DE 69023508 D1	14-12-1995
			DE 69023508 T2	04-04-1996
			EP 0493518 A1	08-07-1992
			ES 2079492 T3	16-01-1996
			JP 5501849 T	08-04-1993
			JP 3162373 B2	25-04-2001
			KR 163406 B1	16-11-1998
			KR 168750 B1	15-10-1999
			US 5348924 A	20-09-1994
			WO 9104943 A2	18-04-1991
			US 5552035 A	03-09-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)